

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-038675

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int.Cl. G03G 9/087

(21)Application number : 10-156618

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1998

(72)Inventor : YAMADA IKUO
YAMAMOTO HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 09150147 Priority date : 23.05.1997 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for stably producing a toner excellent in the balance of preservability and fixability and capable of forming an image of high image quality.

SOLUTION: In this method, styrene, a releasing agent, n-butyl acrylate, divinylbenzene, carbon black, a polymn. initiator and an electrostatic charge controlling agent are dispersed in an aq. dispersive medium to prepare a dispersion lig. of a monomer compsn. Then, this dispersion lig. is poured into a reactor and heated finally to 90° C an objective polymn. temp. by raising the temp. at about 50° C/hr a heating rate from a room temp. to 80° C, at 10° C/hr a heating rate from 80° C to 85° C and at 7° C/hr a heating the from 85° C to 89° C. The polymrizable monomers are polymerized to prepare toner particles. Colloidal silica in which hydrophobic treatment is performed is stuck to the toner particles to obtain the objective toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3440985

[Date of registration] 20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-38675

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/087

識別記号

F I
G 0 3 G 9/08

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-156618

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月21日

(31) 優先権主張番号 特願平9-150147

(32) 優先日 平 9 (1997) 5月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2丁目 6番 1号

(72) 発明者 山田 郁雄

山口県徳山市那智町 2-1 日本ゼオン株

式会社徳山工場内

(72) 発明者 山本 寛

山口県徳山市那智町 2-1 日本ゼオン株

式会社徳山工場内

(54) 【発明の名称】 トナーの製法

(57) 【要約】

【課題】 保存性と定着性とのバランスに優れ、高画質の画像を形成できるトナーを安定的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 スチレン、離型剤、n-ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、カーボンブラック、重合開始剤、及び帯電制御剤を水分散媒に分散し単量体組成物の分散液を得、この組成物水分散液を、反応器に移し、組成物水分散液を加熱し、水分散液温度が室温から80℃までは、水分散液温度を約50℃/時間の速度で昇温させ、水分実基温度が80℃から85℃の間では水分散液温度を10℃/時間の速度で昇温させ、水分散液温度が85℃から89℃までは水分散液温度を7℃/時間の昇温速度で昇温させ、最後に水分散液温度を目標重合温度90℃にして、重合性単量体の重合を行って、トナー粒子を得、このトナー粒子に疎水化处理したコロイダルシリカを付着させてトナーを得た。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤、重合開始剤及び重合性単量体を含有する組成物の水分散液の温度を、目標重合温度より 10～40℃低い温度に達した後、水分散液の温度を平均 1～20℃/時間で上昇させ、水分散液の温度が目標重合温度よりも 5℃低い温度を超えた後は、水分散液の温度を平均 3～10℃/時間で上昇させて、重合性単量体を重合する工程を含むトナーの製法。

【請求項 2】 水分散液の温度が目標重合温度±5℃の範囲に入った後は、水分散液の温度を、目標重合温度±5℃の範囲から外れないようにする請求項 1 記載のトナーの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トナーの製法に関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーの製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において形成される静電潜像は、先ず、トナーにより現像され、次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。当該装置に用いるトナーは、従来、着色剤などを含有する樹脂を溶融し、粉碎し、分級する工程からなる粉碎法で得られるトナーが主流であった。画像形成装置においては、画像の高解像度化や画像形成の高速化が求められており、それに対応するトナーとして、着色剤を含有する単量体を重合する工程からなる重合法で得られるトナーが注目されるようになってきている。トナーの製法としては、界面活性剤及びリン酸カルシウムなどの無機コロイド分散剤を含有する水分散媒体中に、着色剤、重合開始剤及び重合性単量体を含有する組成物を分散させ、これを目標重合温度に上昇させて、重合する方法が知られている。この方法では、反応器のジャケット温度を目標重合温度に設定し、組成物の水分散液の温度を上昇させて、重合を行っている。しかし、ジャケット温度を目標重合温度に設定しても、水分散液の温度は、必ずしも目標重合温度にはならない。また、水分散液の温度の上昇履歴はコントロールされていない。そのため、このような従来の方法では、製造ロット毎にトナー特性にばらつきが生じやすい。さらに、上述した製法において得られるトナーは、保存性と定着性とのバランスが十分でなく、画像形成の高速化に十分対応し切れていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、保存性と定着性とのバランスに優れ、高画質の画像を形成できるトナーを安定的に製造する方法を提供することにある。本発明者らは、前記目的を達成するために研究した

結果、単量体を含む組成物の水分散液の温度を特定の温度履歴を経るようにして重合することによって、上記目的を達成できることを見だし、この知見によって、本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、(1)着色剤、重合開始剤及び重合性単量体を含有する組成物の水分散液の温度を、目標重合温度より 10～40℃低い温度に達した後、水分散液の温度を平均 1～20℃/時間で上昇させ、水分散液の温度が目標重合温度よりも 5℃低い温度を超えた後は、水分散液の温度を平均 3～10℃/時間で上昇させて、重合性単量体を重合する工程を含むトナーの製法が提供される。

【0005】本発明の好適な態様として以下の重合法トナーが提供される。

(2)水分散液の温度が目標重合温度±5℃の範囲に入った後は、水分散液の温度を、目標重合温度±5℃の範囲から外れないようにする前記(1)のトナーの製法。

(3)重合性単量体がモノビニル系単量体及び架橋性モノマーを含有するものである前記(1)又は(2)のトナーの製法。

(4)重合を分散剤の存在下に行う前記(1)～(3)のいずれかのトナーの製法。

【0006】(5)分散剤が難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有するものであり、好適には、その個数粒径分布 D50 (個数粒径分布の 50%累計値)が 0.5 μm 以下で、D90 (個数粒径分布の 90%累計値)が 1 μm 以下である前記(4)のトナーの製法。

(6)分散剤が水溶性多価金属化合物の水溶液の pH を 7 以上にして得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有するものである前記(4)または(5)のトナーの製法。

【0007】(7)分散剤が水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属とを水相中で反応させて得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有するものである前記(4)～(6)のいずれかのトナーの製法。

(8)モノビニル系単量体がスチレン系単量体またはアクリル酸若しくはメタクリル酸の誘導体から選択されたものである前記(3)～(7)のいずれかのトナーの製法。

【0008】(9)モノビニル系単量体がスチレンと n-ブチルアクリレートまたは 2-エチルヘキシルアクリレートとから選択されるものである前記(3)～(8)のいずれかのトナーの製法。

(10)重合開始剤が油溶性ラジカル開始剤である前記(1)～(9)のトナーの製法。

(11)油溶性ラジカル開始剤が、40～80℃の 10 時間半減期を持ち、且つ 250 以下の分子量を持つ有機過氧化物である前記(10)のトナーの製法。

(12)重合性単量体が、モノビニル系単量体、マクロ

モノマー、及び必要に応じて用いられる架橋性モノマーからなる前記(1)～(11)のいずれかのトナーの製法。

【発明の実施の形態】本発明のトナーの製法は、着色剤、重合開始剤及び重合性単量体を含有する組成物の水分散液の温度を、目標重合温度より10～40℃低い温度に達した後、水分散液の温度を平均1～20℃/時間で上昇させ、水分散液の温度が目標重合温度よりも5℃低い温度を超えた後は、水分散液の温度を平均3～10℃/時間で上昇させて、重合性単量体を重合する工程を含むものである。

【0009】本発明の用いる組成物は、着色剤、重合開始剤及び重合性単量体を含有するものである。

【0010】本発明に用いる重合性単量体の特に好ましい例としてモノビニル系単量体を挙げることができる。モノビニル系単量体の具体例としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単量体が挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらのモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体またはアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体が、特にスチレン系単量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステルが、好適に用いられる。

【0011】これらのモノビニル系単量体とともに、任意の架橋性モノマーを、定着性、特にオフセット性改善のために、重合性単量体として用いることが好ましい。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋性モノマ

ーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明では、架橋性モノマーを、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部の割合で用いることが望ましい。

【0012】また、本発明では、保存性と定着性とのバランスを良くするためにマクロモノマーをモノビニル系単量体とともに重合性単量体として使用することが好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が1,000より小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が30,000より大きいものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性が低下するようになる。

【0013】マクロモノマー分子鎖の末端に有するビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好適である。

【0014】本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー、特開平3-203746号公報の第4頁～第7頁に開示されているポリマー末端に重合性二重結合を有し、任意の繰り返し構造単位を有するものなどを挙げることができる。これらのマクロモノマーのうち、親水性のマクロモノマー、特にメタクリル酸エステルやアクリル酸エステルを用いて重合されたポリマーが好ましい。

【0015】マクロモノマーの量は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好適には0.03～5重量部、さらに好適には0.05～1重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性と定着性とのバランスが向上しない。マクロモノマーの量が極端に多くなると定着性が低下するようになる。

【0016】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2-アゾビス-2-メチル-N-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ

ー2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。これらのうち、油溶性の重合開始剤、特に、10時間半減期の温度が60～80℃、好ましくは65～80℃で、且つ分子量が250以下の有機過酸化物から選択される油溶性開始剤、特に*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが印字時の臭気が少ないこと、臭気などの揮発成分による環境破壊が少ないことから好適である。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部（更には1～10重量部）用いることが好ましい。

【0017】本発明に用いる着色剤としては、黒色顔料のカーボンブラックの場合、一次粒径が20～40nmであるものを用いることが特に好ましい。20nmより小さいとカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになり、一方、40nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、安全上の問題が起こることがある。その他の黒色顔料として、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。

【0018】さらに、磁性カラートナー用着色剤としての染料は、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等が、顔料として黄鉛、カドミウムイエロ、ミネラルファーストイエロ、ネーブルイエロ、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、パーマネントイエロNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、プリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエログリーンG等が挙げられる。

【0019】フルカラートナー用マゼンタ着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、1

5、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、163、184、185、202、206、207および209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29および35等が、マゼンタ染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109および121、C. I. ディスパーズレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21および27、C. I. ディスパーズバイオレット1などの油溶染料；C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39および40、C. I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27および28などの塩基性染料等が挙げられる。

【0020】フルカラートナー用シアン着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16および17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45およびフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0021】また、フルカラートナー用イエロ着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロ1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、90、138、155、180および185、C. I. バットイエロ1、3および20等が挙げられる。

【0022】これら染顔料類は、ビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の割合で用いられる。磁性粒子は、重合体粒子を構成するビニル系単量体100重量部に対して、通常、1～100重量部、好ましくは5～50重量部の割合で用いられる。

【0023】本発明に用いる組成物には、着色剤等以外に、分子量調整剤、離型剤（ワックス）、帯電制御剤などが含有されていてもよい。

【0024】必要に応じて用いられる分子量調整剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～

5重量部の割合で用いられる。

【0025】離型剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートのごとき多官能エステル化合物；低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィン類；天然由来のワックスであるパラフィンワックス類；フィッシュアトロップシュワックスなどの合成ワックス；などを挙げることができる。これらの内、融点が50℃から110℃のものが好ましい。特に合成ワックスであるフィッシュアトロップシュワックスが好適である。離型剤は、単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の割合で使用される。

【0026】本発明で必要に応じて、得られるトナーの帯電性を良好にする目的で帯電制御剤を添加することが望ましい。このような帯電制御剤としては、各種の正帯電性又は負帯電性の帯電制御剤を用いることが可能である。例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン等が挙げられる。より具体的には、より具体的には、ポントロンN-01（ニグロシン、オリエント化学社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学社製）、スピロンブラックTRH（保土谷化学社製）、T-77（保土ヶ谷化学社製）、ポントロンS-34（オリエント化学社製）、ポントロンE-84（オリエント化学社製）、コピーブルーPR（ヘキスト社製）、4級アンモニウム塩含有樹脂、スルホン酸基含有樹脂等の帯電制御樹脂を挙げることができる。上記帯電制御剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部を用いる。

【0027】さらに、その他の添加剤として、例えば、着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸、各種ワックス類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系の各種滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000～1/1程度の割合で使用される。

【0028】本発明に用いる重合性単量体組成物は、前記の着色剤、重合性単量体、重合開始剤などを均一に混合することによって得られる。均一混合する方法は特に限定されないが、例えばボールミルなどのメディア型分散機を用いることができる。重合性単量体組成物を得るための混合方法は特に制限されないが、特に好ましいのは以下の方法である。重合開始剤は、後記の水分散媒に組成物を分散させる前に、着色剤等と一緒に重合性単量体と混合してもよいが、分散時の発熱により重合開始剤がラジカルを発生し、重合性単量体が予期せずに重合してしまい、トナー特性のばらつきを誘因することになることがある。そこで、着色剤や帯電制御剤などの添加剤

を重合性単量体に加え、水分散媒に添加し、組成物が粗分散液滴になった後、重合開始剤を添加して、組成物に重合開始剤を吸収させ、分散機を用いて組成物を分散液滴にする方法が好適である。

【0029】分散機は、高速回転剪断ミキサーが好ましく、高速回転する特殊形状のタービンと放射状のバッフルをもつステーターにより構成され、タービンの高速回転により生じる、タービン底部と上部の間の圧力差で吐出作用を利用することを利用して、処理液をステーターの吸入孔より吸入し、高速回転するタービンの間で生じるせん断、衝撃、キャビテーションなどの作用を受けて、ステーターの吐出孔より吐き出させる構造の高速回転せん断型攪拌機、具体的には、エムテック社製の「クレアミックス」（商品名）や、荏原製作所社製の「エバマイルダー」（商品名）などが挙げられる。この分散段階において、重合性単量体組成物は、滴下された重合開始剤と接触することによって、液滴内に重合開始剤を取り込み、重合性単量体組成物の液滴を形成する。

【0030】重合開始剤を水系分散媒体中に添加する時期は、重合性単量体組成物の投入後であって、かつ、重合性単量体組成物の造粒工程の途中でなければならぬ。重合性単量体組成物を水系分散媒体中で所望の粒径の微細な液滴粒子にまで造粒した後に、重合開始剤を添加すると、当該重合開始剤の液滴粒子への均一な混合が困難となる。重合開始剤を添加する時期は、目的とするトナー粒子により異なるが、重合性単量体組成物の投入後、攪拌により形成される一次液滴の粒径（体積平均粒径）が、通常50～1000μm、好ましくは100～500μmとなった時点である。また、重合性単量体組成物の投入から重合開始剤の添加までの時間が長いと、造粒が完了してしまい、重合性単量体組成物と重合開始剤とが均一に混合せず、トナー粒子ごとの重合度や架橋度等の樹脂特性を均一にすることが困難となる。このため油溶性重合開始剤の添加時期は、反応スケールや粒径により多少差異はあるものの、一般的には重合性単量体組成物の投入後、プラント等の大スケールでは、通常24時間以内、好ましくは12時間以内、より好ましくは3時間以内であり、実験室レベルの小スケールでは、通常5時間以内、好ましくは3時間以内、より好ましくは1時間以内である。

【0031】重合開始剤の添加時からその後の造粒工程（即ち重合開始前）での水系分散媒体の温度は、通常10～40℃、好ましくは20～30℃の範囲内に調整する。この温度が高すぎると系内で部分的に重合反応が開始してしまう。逆にこの温度が低すぎると攪拌により造粒する場合、系の流動性が低下して、造粒に支障を来すおそれが生じる。重合性単量体組成物の液滴と重合開始剤の液滴を接触させて、重合開始剤を含有する重合性単量体組成物の液滴を形成させた後、さらに攪拌を継続して、所望の粒径の二次液滴粒子を造粒し、しかる後、懸

濁重合する。造粒工程での二次液滴粒子の粒径は、その後の懸濁重合によって、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の体積平均粒径の重合トナーが精製する程度にまで微細化する。造粒時間は、重合性単量体、添加剤、重合開始剤等の種類と添加量、造粒温度、造粒機の種類、所望の粒径などにあわせて、任意に設定することができる。前記重合性単量体の重合転化率が 90% を超えた後、新たに重合性単量体等を添加してコアシェル型トナーを製造することもできる。本発明に用いる水分散液は、前記組成物を水分散媒に分散したものである。水分散媒は、水だけでもよいが、通常、水に分散剤を含有させたものが好適である。

【0032】本発明に用いられる分散剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらのうち、難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。特に架橋性モノマーを共重合させなかった場合には、難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤がトナーの定着性と保存性を改善するために好適である。

【0033】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液の pH を 7 以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0034】本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布 $D50$ （個数粒径分布の 50% 累積値）が $0.5 \mu\text{m}$ 以下で、 $D90$ （個数粒径分布の 90% 累積値）が $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、トナー粒径分布が広がり、トナーの収率が低下する。

【0035】分散剤は、モノビニル系単量体 100 重量部に対して、通常、 $0.1 \sim 20$ 重量部の割合で使用される。この割合が 0.1 重量部より少ないと、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、 20 重量部を超えると、トナー粒径が細くなりすぎるので好ましくない。

【0036】本発明の製法においては、前記水分散液の温度が、目標重合温度より $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 低い温度に達した後、水分散液の温度を平均 $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{時間}$ で、好ま

しくは平均 $3 \sim 10^\circ\text{C}/\text{時間}$ で上昇させ、水分散液の温度が目標重合温度よりも 5°C 低い温度を超えた後は、水分散液の温度を平均 $3 \sim 10^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、好ましくは $5 \sim 8^\circ\text{C}/\text{時間}$ で上昇させて、最終的には水分散液の温度を目標重合温度にする。上記のごとく水分散液の温度を履歴させることによって、得られるトナーの保存性と定着性とのバランスが良くなる。本発明の製法においては、水分散液の温度が目標重合温度 $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲に入った後、水分散液の温度が目標重合温度 $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲から外れないようにすることが好ましい。この範囲を外れる場合には保存性と定着性とのバランスが低下する傾向になる。

【0037】水分散液の温度履歴を実現する方法は特に限定されない。例えば、水分散液の温度を測定し、この測定値に基づいて、反応器のジャケット温度を後述の制御方法などによって制御し、水分散液の温度を上述のごとく履歴させる。

【0038】本発明の製法において使用することができる温度の制御方法は、通常の制御方法を採用することができる。具体的には、 P 制御、 PI 制御、 PID 制御、最適制御、ファジー制御、カスケード制御などの制御アルゴリズムを使ったフィードバック制御、フィードフォワード制御を挙げることができる。

【0039】本発明のトナーの製法においては、重合、乾燥後、得られた重合体粒子の表面に外添剤を付着させることができる。外添剤としては、無機粒子、有機樹脂粒子、好ましくはシリカ粒子、酸化チタン粒子、特に好ましくは疎水化処理されたシリカ粒子が挙げられる。外添剤を前記重合体粒子に付着させるには、通常、外添剤と前記重合体粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌して行う。

【0040】本発明の方法によって製造されるトナーにおいて、粒子の体積平均粒径は、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ である。粒子が大きすぎると、画像の解像度が低下するようになる。また、体積平均粒径 (d_v) / 個数平均粒径 (d_p) は、通常、 1.7 以下、好ましくは 1.5 以下である。このようなトナーは、そのトルエン不溶解分が、通常、 50 重量%以下、好ましくは 20 重量%以下、さらに好ましくは 10 重量%以下である。トルエン不溶解分が多くなると定着性が低下する傾向になる。なお、トルエン不溶解分とは、トナーを形成する重合体を加圧成型し、 80 メッシュの金網篋に入れ、 24 時間室温下でトルエンに浸漬した後、篋に残存する固形物を乾燥させ、重量を測定し、重合体に対する重量%で表したものである。またこのトナーの長径 r_l と短径 r_s との比 (r_l/r_s) は、通常、 $1 \sim 1.2$ 、好ましくは $1 \sim 1.1$ のものである。この比が大きくなると、画像の解像度が低下し、また、画像形成装置のトナー収納部に該トナーを納めたときにトナー同志の摩擦が大きくなるので外添剤が剥離したりして、耐久性

が低下する傾向になる。

【0041】上述したトナーを用いると、定着温度を80～180℃、好ましくは100～150℃の低い温度に低減することができ、しかも保存中に凝集せず、保存性に優れている。また、高温高湿度下におけるトナーの帯電量が低下せず、かぶりの発生、印字濃度の低下が防止される。

【0042】

【実施例】本発明の製法を実施例を示しながらさらに詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、文中の部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0043】本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

(1) トナーの粒径

コア粒子の体積平均粒径(d_v)及び粒径分布すなわち体積平均粒径と個数平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)はマルチサイザー(コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径:100 μ m、媒体:イソトンII、濃度10%、測定粒子個数:50000個の条件で行った。

【0044】(2) トナー形状の評価

トナーの形状は走査型電子顕微鏡で写真を撮り、その写真をネクスス9000型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径を短径で割った値(r_l/r_s)を測定した。この時のトナーの測定個数は100個で行った。

【0045】(3) トナーの体積固有抵抗

トナーの体積固有抵抗は、誘電体損測定器(商品名:TRS-10型、安藤電気社製)を用い、温度30℃、周波数1kHzの条件下で測定した。

【0046】(4) トナー帯電量

L/L(温度10℃、湿度20%RH)、H/H(温度35℃、湿度80%RH)環境下で、市販プリンター(4枚機)にトナーを入れ、1昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを5枚印字し、その後、現像ローラ上のトナーを吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。各環境下における帯電量の変化からトナーの環境変動の状況を測定した。

【0047】(5) 画質の評価

前述のプリンターで初期から連続印字を行い、印字濃度が反射濃度計(マクベス製)で1.3以上、非画像部のカブリが白色度計(日本電色製)で10%以下で1万枚以上継続できるトナーを(O)、5千枚以上継続できるトナーを(Δ)、5千枚以上継続できないトナーを(\times)と評価した。

【0048】(6) メルトインデックス(MI値)のばらつき評価

トナーを5gについて、メルトインデクサーを150℃に加温し、10kg荷重で測定した。1サンプル3回測

定し、平均値をMI値とした。5回の製造ロット毎にMI値を求め、それらの σ 値と平均値の比をもってMI値のばらつきを評価した。この値が小さい方がばらつきが小さい。

(7) 保存性のばらつき評価

保存性の評価は、トナー試料を密閉した容器に入れて、密閉した後、55℃に温度にした恒温水槽の中に沈め、8時間経過した後に取り出して、42メッシュの篩いの上に行きできるだけ構造を破壊しないように移し、粉体測定機「Powder Tester」(商品名:細川ミクロン社製)で振動の強度を4.5に設定して、30秒間振動した後、篩い上に残ったトナーの重量を測定し、凝集したトナーの重量とした。この凝集したトナーの重量と試料の重量とから、トナーの保存性(重量%)を算出した。1サンプル3回測定し、平均値を保存性値とした。5サンプルの保存性値の σ 値と平均値の比をもって保存性値のばらつきを評価した。

【0049】(8) 定着性のばらつき評価

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(4枚機)の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での定着率を測定し、温度一定着率の関係を求め、定着率80%になる温度を定着温度として評価した。定着率は、前記改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域のテープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、
定着率(%) = (ID後/ID前) × 100

である。テープ剥離操作とは、試験紙用の測定部分に粘着テープ(住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18)を貼り、500gのスチールロールの荷重で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、McBeth社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。1サンプル3回測定し、平均値を定着率値とした。5回の製造ロット毎の定着率値の σ 値と平均値の比をもって定着率値のばらつきを評価した。

【0050】実施例1

40 スチレン90部に離型剤(日本精蠟社製、FT-100)10部を入れ、ビーズミルを用いて、平均粒径は2 μ mになるように湿式粉碎した。スチレン67部、n-ブチルアクリレート15部、ジビニルベンゼン0.3部、前記湿式粉碎で得られた離型剤のスチレン溶液20部(スチレン18部と離型剤2部)、カーボンブラック(キャボット社製、商品名モナーク120)7部、及び帯電制御剤(保土ケ谷化学社製、商品名スピロンブラックTRH)1部とを室温下でビーズミルで分散し、単量体組成物を得た。

50 【0051】一方、イオン交換水250部に塩化マグネ

シウム（水溶性多価金属塩）9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で、徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化コロイド）分散液を調整した。調整したコロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器（日機装社製）で測定したところ、粒径は、D50（個数粒径分布の50%累計値）が0.38 μ mで、D90（個数粒径分布の90%累計値）が0.82 μ mであった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ=0.12~704 μ m、測定時間=30秒、媒体=イオン交換水、の条件で行った。上述により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記単量体組成物及び重合開始剤のt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート5部を投入し、プロペラ式攪拌機を用いて攪拌混合して、組成物分散液を得、次いで、500cc加圧真空アタッチメント、回転子（ロータR-2）、及び固定子（スクリーンS-1.0-24）を装着し（回転子と固定子との間隙は0.2mm）、回転子回転数21,000rpmで稼働している造粒装置（クレアミックスCLM-0.8S：エムテック社製）に、ポンプを用いて、前記混合液を30kg/hの流量で供給し、トナー用単量体組成物の液滴を造粒した。液滴の体積平均粒径は約5.0 μ m、体積平均粒径/数平均粒径の比が約1.25、体積平均粒径 \pm 1 μ mの範囲に存在する液滴が約65体積%であった。この造粒した組成物水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に移した。組成物水分散液を加熱し、水分散液温度が室温から80℃までは、水分散液温度を平均約50℃/時間の加熱速度で昇温させ、水分散液温度が80℃から85℃までは水分散液温度を平均10℃/時間の速度で昇温させ、水分散液温度が85℃を超えてから89℃までは水分散液温度を平均7℃/時間の昇温速度で昇温させ、最後に水分散液温度を目標重合温度90℃にした。図1にその温度履歴を示した。図1中の点線は水分散液の温度である。横軸は水分散液温度が80℃に達した時点を基準（図中、その時点を1と表示している。）に示している。水分散液温度は、重合反応器ジャケット温度と重合反応溶液内温度とを測定し、カスケード制御法などを用いてジャケット温度をコントロールして前記履歴を実現させた。水分散液温度が90℃に達した後、水分散液温度は88℃~91℃の間で推移した。重合反応終了後、組成物水分散液を冷却し、トナー用水分散液を得た。

【0052】上記により得たトナー用重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にして酸洗浄（25℃、10分間）を行い、濾過により水を

分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し、水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、重合体粒子を得た。

【0053】上記により得られた重合体粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ（商品名：R-202、日本アエロジル社製）0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合してトナーを製造した。上記処方により、5回繰り返しトナーを製造した。5回目の製造で得られたトナーの体積固有抵抗は11.5（log Ω ・cm）であった。また、トナー用重合体粒子の体積平均粒径（dv）は6.9 μ mであり、体積平均粒径（dv）/個数平均粒径（dp）は1.27であり、r1/rsは1.1であった。画像評価は、色調も良く、画像濃度が高く、カブリの無い極めて良好な画像が得られた（評価=○）。その他の結果を表1に示した。

【0054】比較例1

実施例1において、重合反応器のジャケット温度を室温から90℃まで一気に上昇させて、水分散液を加熱して重合を行った他は、実施例1と同様にしてトナーを繰り返し調製した。図2にその温度履歴を示した。図2の点線は、水分散液温度を示すものである。横軸は水分散液温度が80℃に達した時点を基準に（図中、その時点を1と表示している。）水分散液温度が85℃を超えた後、平均約15℃/時間で上昇した。水分散液温度が90℃に達した後、水分散液温度は最高で98℃に達し、その後も88℃と95℃の間を推移し、90℃に安定するまでに1.5時間を要した。このトナーによる画像はオフセットが生じて画質がよくなかった。その他の評価結果を表1に示した。

【0055】比較例2

実施例1において、重合反応器のジャケット温度を室温から90℃まで徐々に上昇させて、水分散液を加熱して重合を行った他は、実施例1と同様にしてトナーを繰り返し調製した。水分散液温度が85℃を超えた後、平均約1℃/時間で上昇させた。図3にその温度履歴を示した。図3中の点線は水分散液温度を示したものである。横軸は水分散液温度が80℃に達した時点を基準に（図中、その時点を1と表示している。）示している。水分散液温度が90℃に達するまでに約5時間を要した。90℃に達した後、水分散液温度は、89℃~91℃との間を推移した。このトナーによる画像は定着が悪く、画質はよくなかった。その他の評価結果を表1に示した。

【0056】

【表1】

(表 1)

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
5 回目のトナーの評価				
dv (μm)		6.9	6.7	7.0
dv/dp		1.27	1.25	1.28
rl/rs		1.1	1.1	1.1
体積抵抗 ($\log \Omega\text{cm}$)		11.5	11.4	11.6
L/L帯電量 ($\mu\text{c/g}$)		25.3	26.5	24.3
H/H帯電量 ($\mu\text{c/g}$)		21.5	22.6	25.8
画質の評価		◎	△	△
トナーの MI 値	1 回目	5.2	25	0.7
	2 回目	8.3	38	0.3
	3 回目	7.5	52	0.4
	4 回目	6.8	26	0.3
	5 回目	5.8	13	0.5
	平均 m	6.7	30.8	0.4
	標準偏差 σ	1.25	14.8	0.17
	σ/m	0.19	0.48	0.43
保存性 (%)	1 回目	1.0	50	0.8
	2 回目	1.0	32	1.0
	3 回目	0.8	22	0.6
	4 回目	1.2	16	0.4
	5 回目	0.8	5	0.8
	平均 m	0.96	25.0	0.72
	標準偏差 σ	0.17	17.1	0.21
	σ/m	0.18	0.68	0.32
判断		○	x	○
定着温度 (°C)	1 回目	140	100	150
	2 回目	130	150	160
	3 回目	140	110	150
	4 回目	141	140	160
	5 回目	130	130	170
	平均 m	136	126	158
	標準偏差 σ	5.5	20.7	8.4
	σ/m	0.04	0.16	0.05
判断		○	○	x

【0057】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られるトナーは、それを構成する重合体のメルトインデックス値が低い値で安定しており、定着温度が比較的低いので、高速画像形成が可能である。しかも、保存性にも優れているので、長期間の使用に耐えることができる。また、画質も良好である。

【0058】

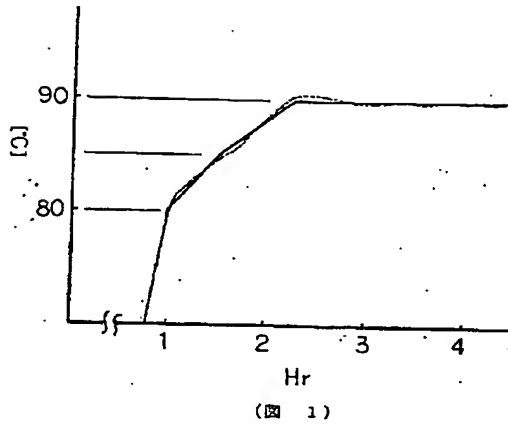
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の目標重合温度の履歴を示す図。

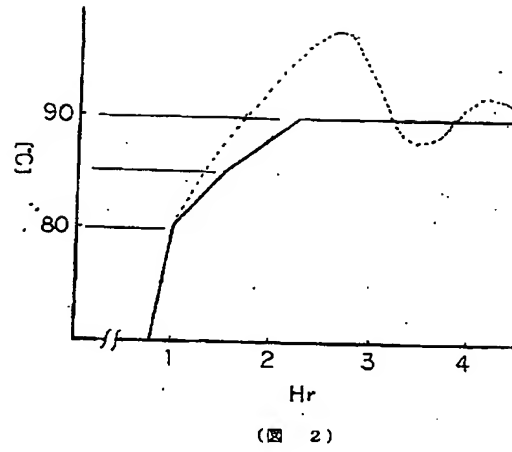
【図2】従来の製法における水分散液の温度履歴を示す図。

【図3】本発明の製法における水分散液の温度履歴を示す図。

【図1】



【図2】



【図3】

